

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-124100

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 2 9 C 55/12		7258-4F		
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4F		
C 0 8 K 3/00	K J Q	7167-4 J		
7/16				
C 0 8 L 67/00	K K F	8933-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-311515

(22)出願日 平成3年(1991)10月31日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 福山 武男

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 岡崎 巖

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 阿部 晃一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(74)代理人 弁理士 伴 俊光

(54)【発明の名称】 二軸配向ポリエステルフィルム

(57)【要約】

【構成】 一次粒子の平均粒径が1～400nm、連鎖係数が3～200である連鎖状粒子を0.005～5重量%と、平均粒径0.3～2μmの不活性粒子を含有し、フィルム表面の平均突起高さが50～500nm、突起個数が1000個/mm²以上、突起先端曲率半径が0.3～3.0μmである二軸配向ポリエステルフィルム。

【効果】 含有粒子により特異な表面構造にでき、フィルムの加工速度が増大しても優れた耐スクラッチ性が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一次粒子の平均粒径が1～400nm、連鎖係数が3～200である連鎖状粒子を0.005～5重量%含有し、更に平均粒径が0.3～2μmの不活性粒子を含有する二軸配向ポリエステルフィルムであって、該フィルム表面の平均突起高さが50～500nm、突起個数が1000個/mm²以上、突起先端曲率半径が0.3～3.0μmであることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項2】 前記連鎖状粒子の分岐指数が1～50である請求項1の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項3】 請求項1又は2のフィルムを少なくとも片側表層に積層してなることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、包装用、コンデンサー用、および磁気テープ用ベースフィルムなどとして好適な二軸配向ポリエステルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】二軸配向ポリエステルフィルムとしては、ポリエステルに不活性無機粒子を含有せしめたフィルムが知られている（例えば特開昭63-72729号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、フィルムの加工工程、特に磁気媒体用途における磁性層塗布、カレンダーおよび巻取、カセット組み込み工程などの工程速度増大に伴い、接触するロールやガイドでフィルム表面に傷がつきやすいという欠点があった。

【0004】本発明は、かかる問題点を解決し、特に高速工程でフィルム表面に傷がつきにくい（以下、耐スクラッチ性に優れるという）二軸配向ポリエステルフィルムを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】この目的に沿う本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、一次粒子の平均粒径が1～400nm、連鎖係数が3～200である連鎖状粒子を0.005～5重量%含有し、更に平均粒径が0.3～2μmの不活性粒子を含有する二軸配向ポリエステルフィルムであって、該フィルム表面の平均突起高さが50～500nm、突起個数が1000個/mm²以上、突起先端曲率半径が0.3～3.0μmであるものからなる。

【0006】本発明を構成するポリエステルは特に限定されないが、エチレンテレフタレート、エチレンα,β-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート、エチレン2,6-ナフタレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位を主要構成成分とする場合に特に好ましい。中でもエチレンテレフタレ

ートを主要構成成分とするポリエステルの場合特に好ましい。なお、本発明を阻害しない範囲内で、2種以上のポリエステルを混合しても良いし、共重合ポリマを用いても良い。

【0007】本発明のフィルムは、連鎖状粒子が含有されている必要がある。フィルム中に連鎖状粒子が含有されていない場合には耐スクラッチ性が不良となるので好ましくない。本発明フィルムに含有される連鎖状粒子は、長さ方向に連続した棒状の状態でも良いし、微細な粒子が連続してつながった形態のものでもよいが、微細な粒子が連続してつながった形態のものの方が耐スクラッチ性がより良好となるので好ましい。またこの時微細な粒子同士は互いに共有結合やイオン結合などにより結合していてもかまわないし、単に凝着しているだけでも良いが、フィルム中にて連鎖状の形態を保持するためには、連鎖状粒子を形成している微細な粒子同士は共有結合やイオン結合などの強い結合で結ばれている方がより好ましい。また微細な粒子が連結してつながっている場合、その連結の状態は直鎖状に連結していても良いしジクザグ状または二重連鎖や三重連鎖状に連結していてもかまわない。

【0008】本発明における連鎖状粒子の平均一次粒径dは1～400nmである。1nmよりも小さいと、所望の表面突起が得にくく、400nmを越えると、突起高さが高くなって、粒子およびその近傍が削り取られやすくなるとともに、突起高さにバラツキが生じやすくなり、耐スクラッチ性は不良となる。

【0009】本発明のフィルムに含有される連鎖状粒子は連鎖係数が3～200、好ましくは5～100の範囲である必要がある。この範囲より大きくても、小さくても耐スクラッチ性は不良となる。

【0010】またこの連鎖状粒子が途中で分岐していてもよく、特に連鎖状粒子の分岐指数が1～50の範囲であると特に耐スクラッチ性が良好となるので好ましい。

【0011】また連鎖状粒子の硬度は、モース硬度で5～10の範囲であると表面補強の効果が大きく耐スクラッチ性がより一層良好となるので特に好ましい。

【0012】本発明のフィルムにおいては、連鎖状粒子が0.005～5重量%、好ましくは0.01～2重量%含有されている必要がある。含有量がこの範囲より多くても少なくとも耐スクラッチ性は不良となる。また粒子と共に分散剤を添加することは、粒子の粗大な凝集を防ぎ耐スクラッチ性をより一層良好とするので好ましい。

【0013】本発明のフィルムにおいては、平均粒径が0.3～2μmの不活性粒子が含有されると耐スクラッチ性は良好となる。そしてその添加量が0.05～2重量%の場合、耐スクラッチ性がより良好となるので好ましい。不活性粒子の種類としては、例えば二酸化チタン、シリカ、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、アル

ミナなどの無機粒子や架橋球状ジビニルベンゼン粒子、球状ポリイミド粒子などの有機粒子があるが、炭酸カルシウムまたは架橋球状ジビニルベンゼン粒子が特に好ましい。また、内部析出粒子を併用してもよい。

【0014】また、本発明のフィルム表面の突起高さは50～500nm、好ましくは100～300nmの範囲である必要がある。この範囲より小さくても大きくても耐スクラッチ性は不良となる。

【0015】本発明のフィルム表面の突起個数は1000個/mm²以上である必要がある。これより少ないと耐スクラッチ性は不良となり好ましくない。

【0016】また本発明のフィルム表面の突起先端曲率半径は、0.3～3.0μmの範囲である必要がある。この範囲より小さくても大きくても耐スクラッチ性は不良となる。

【0017】さらに、本発明フィルムは多層の積層フィルムとなっていておかまわない。この場合、フィルムの少なくとも片面に、一次粒子の平均径が1～400nmであり、連鎖係数が3～200である連鎖状粒子を0.005～5重量%含有するポリエステルフィルムが積層されている二軸配向積層ポリエステルフィルムであると、耐スクラッチ性が良好となるので好ましい。このとき、該連鎖状粒子を含有する積層フィルムの積層厚さはとくに限定されないが、好ましくは400nm以上、より好ましくは500nm以上、更に好ましくは1000nm以上である。

【0018】次に本発明フィルムの製造方法については説明する。本発明に用いる連鎖状粒子の製造法としては、特に限定されないが、例えば連鎖状シリカ粒子を例にとって説明すると次のようになる。例えば水ガラスなどを原料としてイオン交換法などによって粒子を合成する際に、適当な大きさに粒子が成長した時点でカチオンなどを添加することにより粒子を結合させる方法が有効である。またこの時一旦結合した状態の粒子をそのまま更に成長させると、一次粒子間の結合がより強いものとなり、本発明の連鎖係数を得るのにより好ましくなる。

【0019】次にこの連鎖状粒子を所定のポリエステルに含有せしめる。添加方法としては、ポリエステルのジオール成分であるエチレングリコールなどに、スラリーの形で混合、分散せしめて添加する方法を用いると本発明の効果が一層大きくなるので好ましい。この時、微細なガラスビーズ等をメディアとして分散させると、連鎖係数を本発明の範囲とするのに好ましい。また、ベント式二軸混練押出機などを用いて粒子をポリマ中に混練すると、連鎖係数を本発明の範囲内とするのに有効である。更にこのようにして得られたポリマを、再度ベント式二軸混練押出機で再混練すると、粒子が微細化され、フィルム表面の平均突起高さ、突起個数、突起曲率半径を本発明の範囲とするのに特に有効である。また、粒子の含有量を調節する方法としては、高濃度のマスターペ

レットを製膜時に希釈する方法を用いると本発明の効果が一層大きくなるので好ましい。

【0020】次にこのポリエステルのペレットを用いて二軸配向ポリエステルフィルムとする。上記の方法にて得られたポリエステルのペレットを所定の割合で混合し、乾燥したのち、公知の溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押し出し、キャストイングロール上で冷却固化せしめて未延伸フィルムを作る。キャスト時のドラフト比（口金のスリット幅/未延伸フィルムの厚み）は3～10倍程度の高い値であることが、粒子の連鎖係数を本発明の範囲内とするのに好適である。

【0021】次にこの未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向せしめる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法または同時二軸延伸法を用いることができる。ただし、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行なう逐次二軸延伸法を用い、長手方向の延伸を3段階以上に分けて、総縦延伸倍率を3.5～6.5倍で行なう方法は特に好ましい。長手方向延伸温度はポリエステルの種類によって異なり一概には言えないが、通常、その1段目を50～130℃とし、2段目以降はそれより高くすることが有効である。長手方向延伸速度は5000～50000%/分の範囲が好適である。幅方向の延伸方法としてはステンタを用いる方法が一般的である。延伸倍率は、3.0～5.0倍の範囲が適当である。幅方向の延伸速度は、1000～20000%/分、温度は80～160℃の範囲が好適である。次にこの延伸フィルムを熱処理する。この場合の熱処理温度は170～220℃、特に180～200℃、時間は0.2～20秒の範囲が好適である。

【0022】〔特性の測定法〕本発明の特性値は次の測定法、評価基準によるものである。

(1) 連鎖状粒子の一次粒子の平均径、連鎖係数、分岐指数

粒子を含有したフィルムを厚さ方向に1000オングストローム～5000オングストローム程度の超薄切片とし、透過型電子顕微鏡（例えば日本電子製JEM-1200EXなど）を用いて、5万～50万倍程度の倍率で粒子の大きさを観察する。この時これ以上粒子を分割することができない最も小さな粒子の大きさを一次粒径とし、顕微鏡の50視野について平均した値を一次粒子の平均径とする。但し一次粒子が共有結合などにより強く結び付いているため一次粒子の確認が難しい場合には、連鎖状に繋がった粒子の太さを一次粒子と見なす。さらに連鎖状に繋がっている粒子のもっとも長い部分を長径とし、その長径方向に一次粒子がいくつ繋がっているかを測定し、顕微鏡の50視野について平均した値を連鎖係数とする。一次粒子が共有結合などにより強く結び付いているために一次粒子の確認が難しい場合には、連鎖状粒子の長径をその一次粒径（太さ）で割った値を連鎖係数とする。更に連鎖状につながっている粒子のもっと

も長い部分を主鎖とし、該主鎖から分岐している分岐数を分岐指数とした。

【0023】(2) 不活性粒子の平均径

粒子を含有したフィルムを厚さ方向に1000オングストローム～5000オングストローム程度の超薄切片とし、透過型電子顕微鏡（例えば日本電子製JEM-1200EXなど）を用いて、5万～50万倍程度の倍率で不活性粒子を観察しその平均径を求める。この時連鎖状粒子はこの不活性粒子の平均径に加えない。

【0024】(3) 粒子の含有量

ポリエステルを溶解し粒子は溶解させない溶媒を選択し、粒子をポリエステルから遠心分離し、粒子の全体重量に対する比率（重量%）をもって粒子含有量とする。また、必要に応じて熱分解ガスクロマトグラフィーや赤外分光法や、蛍光X線分析法、ラマン散乱、SEM-XMAなどを利用して定量することもできる。積層部および基層部の粒子の含有は、各積層部を削り取ることでより区別できる。また、必要に応じてTEMを用いて各断面に観察される粒子の個数から計算することもできる。

【0025】(4) フィルム表面の平均突起高さ、突起個数

2検出器方式の走査型電子顕微鏡（ESM-3200、エリオニクス（株）製）と断面測定装置（PMS-1、エリオニクス（株）製）においてフィルム表面の平坦部の高さを0として走査した時の突起の高さ測定値を画像解析装置（IBAS2000、カールツァイス（株）製）に送り、フィルム表面突起画像を再構築する。次にこの表面突起画像で突起部分を2値化し、個々の突起部分の中で最も高い値を突起の高さとし、これを個々の突起について求める。この測定を場所を変えて50回繰り返した。ここで測定された突起の高さが0.3μm以上のものを突起とみなし突起個数を求めた。走査型電子顕微鏡の倍率は通常3000倍、突起の大きさに応じて2000～5000倍の範囲で最適な倍率を選択することができる。

【0026】(5) 突起先端曲率半径

上記(4)の測定と同様の方法で測定された個々の突起のうち30nm以上のものについて突起先端曲率半径を次の定義により求めた。画像解析装置上で突起の頂点を通る突起の断面曲線（ $y=f(x)$ ）において、突起の頂点を中心とする前後合わせて9画素の部分に対応する突起高さの値を、下式①で表す関数に最小二乗法で補間し、下式②に従いフィルム長手方向の曲率半径βMD、βMDと直交するフィルム幅方向の曲率半径βTDを計算した。次にこの値より突起先端曲率半径βを求め、

(4)の測定と同様に場所を変えて50回繰り返す、平均した。

$$y = ax^2 + bx + c \quad \text{①}$$

$$\beta MD, TD = 1 / |y''| \quad \text{②}$$

$$\beta = 2\beta MD \cdot \beta TD / (\beta MD + \beta TD) \quad \text{③}$$

【0027】(6) 走行性

フィルムを1/2インチにスリットし、テープ走行性試験機TBT-300型（（株）横浜システム研究所製）を使用し、20℃、60%RH雰囲気で行走させ、初期の摩擦係数μK下記の式より求めた。

$$\mu K = 0.733 \log(T_1/T_2)$$

ここでT₂は入側張力、T₁は出側張力である。ガイド径は6mmφであり、ガイド材質はSUS27（表面粗度0.2S）、巻き付け角は180°、走行速度は3.

3cm/秒である。上記μKが0.35以下であるものを走行性良好とした。μKが0.35という値はフィルム加工時または、製品としたときの走行性が極端に悪くなるかどうかの臨界の値である。

【0028】(7) 表面粗さ

小坂研究所製の高精度薄膜段差測定器ET-10を用いて測定した。条件は下記のとおりであり、20回の測定の平均値をもって表面粗さとした。

・触針先端半径：0.5μm

・触針荷重：5mg

・測定長：1mm

・カットオフ値：0.08mm

【0029】(8) 耐スクラッチ性

フィルムを幅1/2インチのテープ状にスリットし、入側張力90g、走行速度250m/分で、ビデオカセットのテープガイドピン（表面粗さがRtで2500nm程度の表面を持ったステンレス製ガイドピン）上を巻き付け角60°で走行させ、その時につく傷の量を次の基準にしたがい目視で判定した。

まったく傷のないもの・・・5点

浅い傷のあるもの・・・3点

深い傷が多数あるもの・・・1点

また、5点と3点の間を4点、3点と1点の間を2点とした。評価は、10回測定した平均値で示し、この時3点以上を耐スクラッチ性良好、3点未満を耐スクラッチ性不良とした。

【0030】

【実施例】

実施例1（表1、表2）

連鎖状のシリカ粒子をエチレングリコール中にメディア分散法にて分散させ、エチレングリコールとジメチルテレフタレートと重合して、連鎖状粒子を含有するポリエチレンテレフタレートのペレットを得た。ポリエチレンテレフタレートに対する粒子の含有量は、1.0重量%であった。このペレットをベント式二軸押出機で再度混練を行った。さらに平均粒径0.45μmの架橋球状シビニルベンゼン・エチルベンゼン共重合粒子をエチレングリコール中に分散させ、同様にポリエチレンテレフタレートのペレットを得た。ポリエチレンテレフタレートに対する架橋球状シビニルベンゼン・エチルベンゼン共重合粒子の含有量は、同じく1.0重量%であった。

【0031】上記の連鎖状粒子を含有するペレットを30重量部、架橋球状ジビニルベンゼン・エチルベンゼン共重合粒子を含有するペレットを40重量部、さらに粒子を含有しないペレットを30重量部混ぜ合わせ、180℃で3時間減圧乾燥(3 Torr)した後、押出機に供給し、高精度濾過した後300℃で熔融押出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度30℃のキャストイングドラムに巻きつけて冷却固化し、厚さ約180 μ mの未延伸フィルムを作った。この時のドラフト比は6.7であった。この未延伸フィルムを長手方向に3段階に分け、110℃で4.2倍延伸した。この一軸フィルムをステンタを用いて100℃で幅方向に3.6倍延伸し、定長下で200℃にて5秒間熱処理し、厚さ15 μ mのフィルムを得た。

【0032】この二軸配向ポリエステルフィルムに含有されている連鎖状粒子の一次粒子の平均径は30nmであり、連鎖係数は25、また分岐指数は9であった。また、このフィルムの表面先端突起高さは130nm、突起個数は15,000個/mm²、突起先端曲率半径は0.5 μ mであり、平均表面粗さは0.0153 μ mであ

った。
【0033】次にこのフィルムの耐スクラッチ性を測定すると、4.8点であり、非常に良好であった。また走行性も0.20で非常に良好であった。このように、特定の構造を持ち特定の粒径の連鎖状粒子をフィルム中に特定量含有させると、耐スクラッチ性に優れたフィルム*

*となり得ることが判る。

【0034】実施例2～6、比較例1～7(表1、表2)

添加する粒子や製膜条件を種々変更し、含有する連鎖状粒子の一次粒子の平均径、連鎖係数、分岐指数、含有量、表面の平均突起高さ、突起個数、突起先端曲率半径の全てが本発明の範囲内であるものは、耐スクラッチ性は良好であった(実施例2～6)。

【0035】しかし、連鎖状粒子の一次粒子の平均径、連鎖係数、含有量、表面の平均突起高さ、突起個数、突起先端曲率半径のいずれかが本発明の範囲外であるときは耐スクラッチ性を満足させることはできなかった(比較例1～7)。

【0036】

【発明の効果】本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、特定の構造を持った連鎖状粒子を特定量含有させたフィルムとしたので、粒子とポリエステルフィルムが特異な相互作用を示し、フィルムの表面構造が特異なものとなるので、フィルムの加工工程で加工速度が増大しても、耐スクラッチ性に優れているため表面に傷が入るといったトラブルがなくなる。また、走行性がよく、透明性もよいので、包装材料用、工業材料用としても好適であるといった如き優れた効果を奏するものである。

【0037】

【表1】

	含有粒子種 1				含有粒子種 2		
	種 類	一次粒子の 平均粒径(μm)	遊動係数	含有量 (重量%)	種 類	平均粒径 (μm)	含有量 (重量%)
実施例-1	遊動状シリカ	30	25	0.30	ジビニルベンゼン・エチル ベンゼン共重合	0.45	0.40
実施例-2	遊動状シリカ	30	25	0.30	ジビニルベンゼン・エチル ベンゼン共重合	0.6	0.20
実施例-3	遊動状シリカ	30	25	0.30	ジビニルベンゼン・エチル ベンゼン共重合	1.0	0.10
実施例-4	遊動状シリカ	30	25	0.30	炭酸カルシウム	0.6	0.30
実施例-5	遊動状シリカ	30	25	0.30	炭酸カルシウム	1.1	0.20
実施例-6	遊動状ジルコニア	50	15	0.30	炭酸カルシウム	0.6	0.30
比較例-1	含有せず	—	—	—	ジビニルベンゼン・エチル ベンゼン共重合	0.45	0.40
比較例-2	遊動状シリカ	30	25	0.30	含有せず	—	—
比較例-3	遊動状シリカ	30	25	0.30	カリオン	0.4	0.25
比較例-4	遊動状シリカ	30	25	0.30	カリオン	0.8	0.15
比較例-5	遊動状シリカ	500	5	0.30	ジビニルベンゼン・エチル ベンゼン共重合	0.6	0.20
比較例-6	遊動状シリカ	30	25	0.003	ジビニルベンゼン・エチル ベンゼン共重合	0.6	0.20
比較例-7	遊動状シリカ	5	250	0.30	ジビニルベンゼン・エチル ベンゼン共重合	0.6	0.20

【0038】

【表2】

	平均突起 高さ (nm)	突起個数 (個/mm ²)	突起先端曲率 半径 (μm)	耐スクラッチ性 (点)
実施例-1	130	15,000	0.5	4.8
実施例-2	140	8,000	0.7	4.8
実施例-3	250	4,000	0.8	4.5
実施例-4	135	3,800	1.1	4.5
実施例-5	200	2,200	1.5	4.5
実施例-6	135	3,800	1.1	4.5
比較例-1	130	15,000	0.5	1.5
比較例-2	—	—	—	1.0
比較例-3	40	4,000	2.0	1.5
比較例-4	105	3,500	3.6	2.0
比較例-5	750	9,500	2.6	2.5
比較例-6	140	8,000	0.7	2.0
比較例-7	180	11,000	3.0	2.0

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// B 2 9 K 67:00

B 2 9 L 7:00

4 F

C 0 8 L 67:00